Die Cardenolide von Acokanthera oppositifolia

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

PETER HAUSCHILD-ROGAT
aus Deutschland

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1963

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546021_0023

Die Cardenolide von Acokanthera oppositifolia

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

PETER HAUSCHILD-ROGAT
aus Deutschland

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1963

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren H. ERLENMEYER und T. REICHSTEIN.

Basel, den 1. März 1963.

E. Baumgartner
Dekan

Herrn PETER HAUSCHILD-ROGAT wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 1. März 1963 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 1. März 1963 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Die Cardenolide von Acokanthera oppositifolia

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Organisch-chemischen Institut (Seminar) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XLV,
Fasciculus sextus, 1962

Kristallisiertes Acolongiflorosid K und seine Konstitution

Glykoside und Aglykone, 233. Mitteilung[2])

Aus den Samen von *Acokanthera*[3]) *longiflora* STAPF[5]) wurde erstmals Acolongiflorosid K in amorpher Form isoliert. Es stellte eine Hauptkomponente des Glykosidgemisches dieser Pflanze dar und zeigte hohe biologische Wirksamkeit. Zur Iso-

[2]) 232. Mitteilung: W. WEHRLI, Helv. *45*, 1206 (1962).

[3]) Die Gattung *Acokanthera* wurde von M. PICHON, Mém. Mus. Nat. Hist. Paris n. sér. *24*, 132 (1948) und Bull. Jard. Bot. Bruxelles *22*, 109 (1952), zu *Carissa* gestellt. Einige Botaniker z. B. CODD[4]) möchten sie aber lieber als selbständige Gattung belassen. Wir tun dies hier schon deshalb, weil die meisten der zahlreichen chemischen Arbeiten über diese Pflanzengruppe unter *Acokanthera* publiziert wurden.

[4]) L. E. CODD, Bothalia, VII Part. *3*, 447–450 (1961).

[5]) P. R. O. BALLY, K. MOHR & T. REICHSTEIN, Helv. *34*, 1740 (1951).

lierung wurde ein hochschmelzendes kristallisiertes Acetylderivat verwendet. Dasselbe krist. Acetylderivat wurde auch aus den Samen von *A. friesiorum* MARKGR.[6]) sowie vermutlich auch aus solchen von *A. venenata* G. DON[7])[8]) isoliert. – Papierchromatographisch liess sich Acolongiflorosid K auch in den Samen von *A. schimperi* (A.DC.) BENTH. *et* HOOK. aus Erythräa[9]) nachweisen. Wie früher erwähnt[10]),

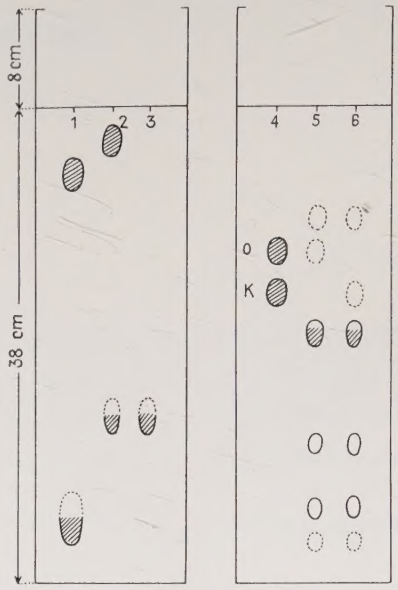


Fig. 1
Be-Chf-(7:6)/Fmd
$3^1/_2$ Std.

Fig. 2
Bu/W, 19 Std.

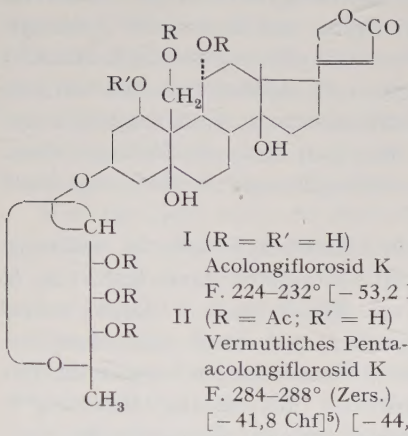
Fig. 1 und 2 sind *Papierchromatogramme*. Ausführung absteigend nach früheren Angaben[13])[14]). WHATMAN-Papier Nr. 1, Beladung des Papiers mit 30% seines Gewichts an ruhender Phase. Be = Benzol, Bu = *n*-Butanol, Chf = Chloroform, Fmd = Formamid. Schraffiert starke, punktierte sehr schwache Flecke

Nr. 1 = 0,03 mg rohes Acetylierungsgemisch aus krist. Ouabain nach Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin, 16 Std. bei 32°.
Nr. 2 = 0,03 mg rohes Acetylierungsgemisch aus krist. Acolongiflorosid K (Präp. PHa 14) nach Acetylierung wie bei 1.
Nr. 3 = 0,02 mg krist. Hexa-O-acetyl-acolongiflorosid K (III).
Nr. 4 = je 0,02 mg Ouabain und Acolongiflorosid K (Präp. PHa 14).
Nr. 5 = je ca. 0,03 mg Hydrolysat (Gemisch) aus 200 mg Ouabain in 10 ml Aceton und 0,11 ml konz. HCl nach 4 Tagen bei 20°.
Nr. 6 = je ca. 0,03 mg Hydrolysat (Gemisch) aus 100 mg Acolongiflorosid K (Präp. PHa 14) wie bei 5 behandelt, nach 7 Tagen bei 20°.

---

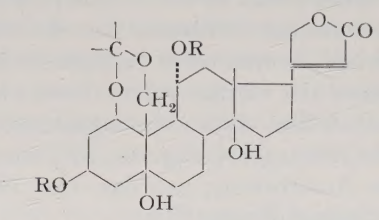
[6]) H. MUHR, A. HUNGER & T. REICHSTEIN, Helv. *37*, 403 (1954).
[7]) K. MOHR & T. REICHSTEIN, Helv. *34*, 1239 (1951). Das krist. Acetylderivat wurde dort als Nebenprodukt 2 bezeichnet.
[8]) Nach CODD[4]) als *A. oppositifolia* (LAM) L. E. CODD zu bezeichnen.
[9]) K. MOHR, F. THUDIUM, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. *40*, 2199 (1957).
[10]) Vgl. K. MOHR *et al.*[9]), Fussnote 24.

liefert Acolongiflorosid K bei der Acetylierung zwei verschiedene O-Acetylderivate, von denen das stärker polare (heute als Penta-O-acetyl-Derivat II erkannt) das genannte gut krist. Produkt darstellt. Durch weitere Acetylierung liefert es ein schwächer polares Produkt, das ebenfalls gut kristallisiert[11]) und das heute als Hexa-O-acetyl-Derivat III zu formulieren ist.

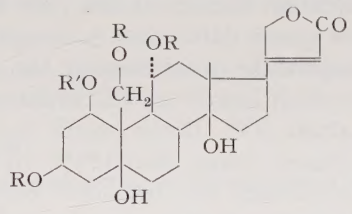


I (R = R′ = H)
Acolongiflorosid K
F. 224–232° [−53,2 Me][12])[15])
II (R = Ac; R′ = H)
Vermutliches Penta-O-acetyl-acolongiflorosid K
F. 284–288° (Zers.)
[−41,8 Chf][5]) [−44,5 Chf][15])
III (R = R′ = Ac) Hexa-O-acetyl-acolongiflorosid K
F. 295–298° [−55,5 Chf][15])

VI L-Talomethylose F. 116–118°
[−18,9 W][22]) [−20,9 W][22])



IV (R = H) Isopropyliden-ouabagenin[19]) F. ca. 300° Zers.[16])[17])[18])
V (R = Ac)[19]) F. 268°[16])–[18])
[+40,5 Me][17])



VII (R = R′ = H) Ouabagenin[19])
F. 235–238°/255–256° [+11,3 W][16])
VIII (R = Ac; R′ = H) 3,11,19-Tri-O-acetyl-ouabagenin[19])
F. 244–246°[20])[21])[18]) [+10,5 Chf][20])[21])
IX (R = R′ = Ac) Tetra-O-acetyl-ouabagenin[19])
F. 291–294°[16])[20])[21])[18])
[+7,1 Di][20]) [+6,5 Chf][21])

---

[11]) Dieser Stoff wurde erstmals von Herrn Dr. F. KAISER, c/o C. F. BOEHRINGER & SÖHNE, G.m.b.H., Mannheim-Waldhof kristallisiert (Privatmitteilung). Der Stoff war identisch mit den von uns erhaltenen Kristallen.

[15]) Experimenteller Teil dieser Arbeit.

[16]) C. MANNICH & G. SIEWERT, Ber. deutsch. chem. Ges. *75*, 737 (1942).

[17]) R. P. A. SNEEDEN & R. B. TURNER, J. Amer. chem. Soc. *75*, 3510 (1953).

[18]) CH. TAMM, Helv. *38*, 147 (1955), und frühere Lit. daselbst.

[19]) Konstitutionsbeweis vgl. CH. TAMM, G. VOLPP & G. BAUMGARTNER, Helv. *40*, 1469 (1957); G. VOLPP & CH. TAMM, Helv. *40*, 1860 (1957), *42*, 1408 (1959); G. VOLPP, G. BAUMGARTNER & CH. TAMM, Helv. *42*, 1418 (1959); sowie frühere Lit. daselbst.

[20]) A. MEYRAT & T. REICHSTEIN, Helv. *31*, 2104 (1948); dort wurde VIII als Acetat B und IX als Acetat A bezeichnet.

[21]) K. FLOREY & M. EHRENSTEIN, J. org. Chemistry *19*, 1174 (1954).

[22]) J. SCHMUTZ, Helv. *31*, 1719 (1948).

Bei einer erneuten Untersuchung der Samen von *Acokanthera oppositifolia* (LAM) CODD[4]) = (*A. venenata* G. DON) aus Südafrika[12]) wurde das Gemisch der Glykoside durch Verteilungschromatographie getrennt. Dabei liess sich Acolongiflorosid K (ohne vorherige Acetylierung) in reiner Form erhalten und kristallisieren (Präp. PHa 14). Auch das neue Präparat (PHa 14) lieferte bei der Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin zwei Acetylderivate, die im Papierchromatogramm (Fig. 1) dieselben Laufstrecken aufwiesen wie die zwei in gleicher Weise aus dem alten Acolongiflorosid K erhaltenen Acetylderivate. Nach kurzer Acetylierung (16 Std. bei 32°) konnte der stärker polare dieser zwei Stoffe wieder in Kristallen erhalten werden, die mit dem alten «Acolongiflorosid-K-acetat» identisch waren. Nach erschöpfender Acetylierung (14 Tage bei 37°) wurde nur noch der rasch laufende Fleck erhalten. Die Aufarbeitung gab das reine Hexa-O-acetyl-acolongiflorosid K (III), das jetzt auch kristallisierte[11]).

Die Konstitution von Acolongiflorosid K konnte durch hydrolytische Spaltung leicht aufgeklärt werden. Bei Einwirkung von HCl in Aceton nach MANNICH & SIEWERT[16]) waren im Papierchromatogramm (vgl. Fig. 2) nach 7 Tagen neben Spuren von Ausgangsmaterial 5 neue Flecke sichtbar, von denen einer dem bekannten Ouabagenin entsprach[23]). Genau dieselben 5 Flecke wurden bei gleicher Behandlung von Ouabain erhalten. Bei Mikrohydrolyse mit KILIANI-Mischung[24]) wurde ein Zucker erhalten, der im Papierchromatogramm wie Talomethylose lief. Dies sprach dafür, dass Acolongiflorosid K sich von Ouabain nur durch die Zuckerkomponente unterscheidet. Die präparative Hydrolyse bestätigte dies. Acolongiflorosid K lieferte mit HCl in Aceton in guter Ausbeute krist. 1,19-O,O-Isopropyliden-ouabain (IV). Dieses wurde zur Charakterisierung durch Kochen mit feuchtem Methanol (ohne Säure)[16])[25]) hydrolysiert. Das rohe Hydrolysat gab bei milder Acetylierung das bekannte krist. 3,11,19-Tri-O-acetyl-ouabagenin VIII und bei energischer Acetylierung das bekannte Tetra-O-acetyl-ouabagenin IX. – Auch der

Vergleich der molekularen Drehungsbeiträge des Zuckerrestes in 5 natürlichen L-*Talomethylosid-cardenoliden*

Cardenolid	Molekularer Drehungsbeitrag des Zuckerrestes
Bipindosid[28])[29])	– 248°
Sarmentosid A[28])[30])	– 256°
Sarmentolosid[28])[29])	– 278°
Sarmentosid E[28])[30])	– 344°
Acolongiflorosid K[12])	– 261°

[12]) Diss. P. HAUSCHILD-ROGAT, Basel, die demnächst erscheint, sowie spätere Publikation.

[13]) a) O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. *34*, 108 (1951); b) H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. *36*, 357 (1953); c) E. SCHENKER, A. HUNGER & T. REICHSTEIN, Helv. *37*, 680 (1954).

[14]) F. KAISER, Chem. Ber. *88*, 556 (1955).

[23]) Beim Auftragen und Eindampfen der sauren Acetonlösung auf dem wasserhaltigen Papier tritt praktisch vollständige Hydrolyse der vorhandenen Acetonverbindungen ein.

[24]) 1stündiges Erhitzen mit der Mischung von 55 ml Wasser, 35 ml Eisessig und 10 ml konz. HC auf 100° nach H. KILIANI, Ber. deutsch. chem. Ges. *63*, 2866 (1930).

[25]) Ouabagenin-monoacetonid (IV) wird von Säure leicht in ein 1,11-Anhydro-derivat übergeführt, vgl. G. VOLPP & CH. TAMM, Tetrahedron Letters Nr. *27*, 31 (1960).

Zucker konnte in Kristallen isoliert und nach Smp., Drehung und Mischprobe mit authentischer L-Talomethylose (VI) identifiziert werden. – Unter der Annahme, dass der Zucker mit der 3-ständigen HO-Gruppe des Ouabagenins verknüpft ist, kommt dem Acolongiflorosid K somit die Formel I zu. Die α-L-glykosidische Verknüpfung folgt aus dem Vergleich der spez. Drehung und entspricht der Regel von KLYNE[26]). Es sind 5 natürliche Cardenolid-monoglykoside mit L-Talomethylose bekannt. Vier von diesen zeigen einen sehr ähnlichen Drehungsbeitrag für den Zuckerrest (Tabelle). – Ein etwas abweichender Wert ergibt sich für Sarmentosid E; dies ist aber verständlich, da im Sarmentosid E durch den Lacton-(19 → 11)-ring das Grundgerüst stark deformiert wird[27]). Acolongiflorosid K unterscheidet sich somit vom Ouabain (das als Zucker L-Rhamnose enthält) nur durch die räumliche Stellung der HO-Gruppe an C-4 des Zuckeranteils.

Herr Dr. CHEN hatte die Freundlichkeit, das krist. Acolongiflorosid K biologisch zu prüfen. Als geometrisches Mittel der letalen Dosis bei intravenöser Infusion fand er an 10 Katzen 0,1109 ± 0,0043 mg/kg[31]). Für das alte amorphe Präparat fand er früher[5]) 0,1624 ± 0,016 mg/kg.

Die für das Penta-O-acetyl-acolongiflorosid K angenommene Struktur II ist nicht bewiesen. Sie stützt sich nur auf die Tatsache, dass sowohl im Acovenosigenin A[32]) wie im Ouabagenin[21]) und ihren Glykosiden bei der Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin unter milden Bedingungen die 1-ständige HO-Gruppe nur sehr unvollständig acetyliert wurde.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für einen Beitrag zu den Kosten dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200°C ca. ± 2°, darüber ± 3°.

Acolongiflorosid K (I) direkt aus Verteilungschromatographie isoliert[12]). Aus Wasser-Aceton feine farblose Nadeln, Smp. 224–232°, $[\alpha]_D^{24} = -53{,}2° \pm 2°$ ($c = 1$ in Methanol). Das 2 Tage bei 20° über $CaCl_2$ bei 740 Torr getrocknete Präparat (PHa 14) wurde zur Analyse 10 Std. bei 110° und 0,01 Torr über P_2O_5 getrocknet mit Einwaage im Schweinchen; es blieb hierauf konstant. Gewichtsverlust 3,4% $C_{29}H_{44}O_{12} + H_2O$ (602,66) Ber. 2,99%.

$C_{29}H_{44}O_{12}$ (584,64) Ber. C 59,57 H 7,59% Gef. C 59,15 H 7,77%

Vermutliches Penta-O-acetyl-acolongiflorosid K (II) aus Präp. PHa 14. 100 mg Acolongiflorosid K (Präp. PHa 14) vom Smp. 224–232° wurden mit 0,5 ml abs. Pyridin und 0,3 ml Acetanhydrid 16 Std. bei 32° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung[5]) gab 111 mg neutrales Rohprodukt. Aus Chf-Äther 83 mg farblose Drusen, Smp. 286–292° (Zers.), $[\alpha]_D^{23} = -44{,}5° \pm 4°$ ($c = 0{,}5$ in Chloroform). Nach Mischprobe, Farbreaktionen und Papierchromatogramm identisch mit dem alten Präparat[5]) «Acolongiflorosid-K-acetat». Die Struktur ist nicht eindeutig bewiesen, sondern auf Grund der analogen Reaktion beim Ouabain und Ouabagenin[21]) formuliert.

Hexa-O-acetyl-acolongiflorosid K (III). 200 mg Penta-O-acetyl-acolongiflorosid K vom Smp. 286–292° wurden mit 3 ml abs. Pyridin und 2 ml Ac_2O auf 37° erwärmt. Nach vier Tagen

[26]) W. KLYNE, Biochem. J. *47*, xli (1950).

[27]) B. FECHTIG, J. v. EUW, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. *43*, 1570 (1960).

[28]) Definitive Abklärung der Struktur: B. FECHTIG *et al.*[27]).

[29]) Isolierung des Genins: B. FECHTIG, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. *42*, 1448 (1959).

[30]) Isolierung des Genins: E. WEISS, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. *41*, 736 (1958).

[31]) Wir danken Herrn Dr. K. K. CHEN, Indianapolis, auch hier bestens für die Überlassung seiner Resultate (Brief vom 19. 12. 61).

[32]) CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. *34*, 1224 (1951).

zeigte eine Probe im Papierchromatogramm noch die zwei Flecke (Fig. 1), nach 14 Tagen war nur noch der raschere Fleck sichtbar. Die übliche Aufarbeitung[5]) gab 214 mg neutrales Rohprodukt. Es wurde an 10 g SiO_2 chromatographiert. Die mit Chf-Me-(99:1) bis -(98:2) eluierten Anteile (209 mg) gaben aus Chf-Ae 97 mg farblose kleine Stäbchen, Smp. 295–298°, $[\alpha]_D^{26} = -55{,}5° \pm 2°$ ($c = 1{,}0$ in Chf). Nach Papierchromatogramm einheitlich. Zur Analyse wurde 17 Std. bei 130° und 0,01 Torr über P_2O_5 mit Einwaage im Schweinchen getrocknet (bis zur Gewichtskonstanz). Gewichtsverlust 1,3%.

$C_{41}H_{56}O_{18}$ (836,88) Ber. C 58,84 H 6,75% Gef. C 58,49 H 6,85%

Hydrolyse von Acolongiflorosid K. 100 mg Acolongiflorosid K (Präp. PHa 14) vom Smp. 224–232° wurden in einem Gemisch von 10 ml Aceton und 0,11 ml konz. HCl[16]) gelöst und verschlossen bei 20° im Dunkeln stehengelassen. Nach 6 Tagen trat Kristallisation ein. Nach Kontrolle im Papierchromatogramm (Nr. 6 in Fig. 2) war nach 7 Tagen praktisch kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar[23]). Es wurde abgenutscht und mit Aceton und Äther gewaschen. Ausbeute 56 mg Ouabagenin-monoacetonid (IV) vom Smp. 268–288° (Zers., Sintern ab 170–250°). Die Mutterlaugen wurden mit 5 ml Wasser versetzt, das Aceton im Vakuum entfernt, die wässerige Lösung 1 Std. auf 60° erwärmt und 3mal mit je 10 ml Chloroform-Alkohol-(2:1) ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser gewaschenen und getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 15 mg amorphen, gelbbraunen Rückstand (nicht untersucht). Die saure wässerige Phase (Zuckerlösung) wurde mit der eben nötigen Menge gut gewaschenem Kationenaustauscher (Amberlite IR-4B in HO-Form) neutralisiert und gab beim Eindampfen 25 mg rohen Zuckersirup. Zur Reinigung wurde in wenig abs. Alkohol verflüssigt, mit viel Aceton versetzt und die flockige Fällung abfiltriert. Die klare Lösung wurde eingedampft und der Rückstand im Molekularkolben bei 0,001 Torr und 150° Badtemperatur destilliert. Das farblose Destillat (15 mg) gab aus Aceton beim Impfen 13 mg farblose Prismen.

Identifizierung des Zuckers. Aus Aceton farblose Prismen, Smp. 122–128°, $[\alpha]_D^{24} = -19{,}4° \pm 2°$ ($c = 0{,}9$ in Wasser, nach 19 Std.). Nach Mischprobe und Papierchromatogramm (Toluol-Butanol-(1:1)/Wasser) identisch mit synthetischem Material[22]).

Identifizierung des Genins. Die 56 mg krist. Ouabagenin-monoacetonid wurden fein verrieben und mit 4 ml feuchten Methanol 1 Std. unter Rückfluss gekocht[16]). Dann wurde im Vakuum eingedampft und der farblose Rückstand mit 0,4 ml abs. Pyridin und 0,3 ml Acetanhydrid 16 Std. bei 37° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung[20]) gab 58 mg neutrales Rohprodukt. Aus Methanol-Äther 35 mg farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln, Smp. 250–254°, $[\alpha]_D^{23} = +12{,}7° \pm 3°$ ($c = 0{,}8$ in Chloroform). Nach Mischprobe und Papierchromatogramm (Chloroform/Formamid) identisch mit authentischem Tri-O-acetyl-ouabagenin VIII.

Überführung in Tetra-O-acetyl-ouabagenin. 70 mg Ouabagenin-acetonid aus Acolongiflorosid K wurden verrieben und 1 Std. mit 6 ml feuchtem Methanol unter Rückfluss gekocht. Das Rohprodukt (65 mg) wurde mit 0,6 ml abs. Pyridin und 0,4 ml Acetanhydrid 6 Tage auf 40° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 76 mg neutrales Rohprodukt. Es wurde an 4 g SiO_2 chromatographiert. Die mit Chf bis Chf-Me-(90:10) eluierten Anteile (63 mg) gaben aus Me-Ae 32 mg farblose Prismen. Smp. 275–286° (Zers.), $[\alpha]_D^{27} = +7{,}9° \pm 2°$ ($c = 1{,}1$ in Dioxan). Nach Mischprobe und Papierchromatogramm (System Be-Chf-(7:6)/Fmd) identisch mit authentischem Tetra-O-acetyl-ouabagenin.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn E. THOMMEN ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Acolongiflorosid K wurde kristallisiert und seine Konstitution I durch hydrolytische Spaltung ermittelt. Es handelt sich um das α-L-Talomethylopyranosid des Ouabagenins.

Curriculum vitae

Geboren bin ich, PETER ERICH HAUSCHILD-ROGAT, als Sohn des Kaufmanns Erich Rogat und seiner Gattin Elsbeth, am 25. 2. 1937 in Berlin. Mein Vater wurde seit 1945 vermisst und dann für tot erklärt. Zehn Jahre später bin ich bei erneuter Heirat meiner Mutter als Sohn des Walter Otto Hauschild, Kaufmann, in Hamburg, adoptiert worden. Meine Schulzeit verbrachte ich an der «Gelehrtenschule des Johanneums» und am «Christianeum» in Hamburg und erhielt 1956 mein Reifezeugnis an letzterem. Bis einschliesslich zum Vordiplomexamen in Chemie (1958) studierte ich an der Universität Würzburg und wechselte dann nach Basel über. Hier begann ich im Juli 1960 unter der Leitung von Herrn Professor T. Reichstein meine Dissertation, welche Ende 1962 abgeschlossen wurde.

Prüfungen legte ich in den folgenden Nebenfächern ab: Physikalische Chemie, Physik und Klassische Philologie (Griechisch).

Vorlesungen und Übungen besuchte ich bei den folgenden Herren, Privatdozenten und Professoren: F. Seel, F. G. Fischer, G. Briegleb, W. Strohmeyer, A. Roedig, H. Kuhlenkampf, S. Skraup.

T. Reichstein, C. Grob, H. Dahn, M. Brenner, R. Wizinger, Ch. Tamm, W. Kuhn, F. Grün, B. Prijs, R. Huber, E. Baumgartner, B. Wyss, K. Jaspers.